

广西地区 4 种稻米质量评价

周利兵, 侯守芳 (广西科技师范学院, 广西来宾 546199)

摘要 [目的]对广西地区 4 种稻米进行多指标测定与综合评价。[方法]选择广西地区薏米、糙米、小黄米、黑米 4 种米作为研究对象, 测定 4 种米燃烧热、燃烧稳定性、脂肪及灰分含量, 并从食品营养方面用化学计量方法进行质量评价与分类。[结果]4 种米燃烧热排序为糙米>薏米>小黄米>黑米, 燃烧稳定性排序为薏米>糙米>黑米>小黄米, 脂肪含量排序为薏米>小黄米>黑米>糙米, 灰分含量排序为薏米>黑米>糙米>小黄米, 多指标化学计量分析排序为薏米>糙米>小黄米>黑米。[结论]该研究建立的多指标综合评价体系, 为食品品质评价提供一种新思路, 也为大规模开发米资源以及米分类研究提供有力的科学依据。

关键词 稻米; 质量评价; 食品营养; 熵值法; 热重分析; 燃烧热; 化学计量学分析; 灰色关联系数聚类分析

中图分类号 TS212.7 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2023)06-0192-05

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2023.06.046



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Quality Evaluation of Four Kinds of Rice in Guangxi

ZHOU Li-bing, HOU Shou-fang (Guangxi Science & Technology Normal University, Laibin, Guangxi 546199)

Abstract [Objective] To measure and comprehensively evaluate four kinds of rice in Guangxi. [Method] 4 kinds of rice including Job's tears rice, brown rice, little proso millet, black rice from different regions of Guangxi were selected as the research objects, the combustion heat, combustion stability, fat and ash contents of four kinds of rice were determined, and the quality evaluation and classification were carried out by stoichiometric method from the aspect of food nutrition. [Result] The order of combustion heat of four kinds of rice was brown rice>Job's tears rice>little proso millet>black rice, the order of combustion stability was Job's tears rice>brown rice>black rice>little proso millet, the order of fat content was Job's tears rice>little proso millet>black rice>brown rice, the order of ash content was Job's tears rice>black rice>brown rice>little proso millet, the order of multi-index stoichiometric analysis was Job's tears rice>brown rice>little proso millet>black rice. [Conclusion] This study established a multi-index comprehensive evaluation system to provide a new idea for food quality evaluation, and a strong scientific basis for large-scale development of rice resources and rice classification research.

Key words Rice; Quality evaluation; Food nutrition; Entropy method; Thermogravimetric analysis; Combustion heat; Chemometrics analysis; Grey correlation coefficient cluster analysis

饮食是人体赖以生存的必要条件, 人的生命活动需要不断补充和吸收各种营养物质。人们的饮食结构和日常食谱随着人类物质生活水平的不断提高在不断发生变化^[1-4]。王清浩等^[5]收集市售不同商品名的粳米、籼米, 对其外观色泽、粒型、碎米率、长宽比、千粒重、比热容等理化性质, 以及水分、直链淀粉、蛋白质等指标进行测定, 运用判别函数分析, 确定影响大米质量的有效因素, 结果显示, 大米的色泽参数、粒型参数圆弧度、千粒重和直链淀粉含量等可区分粳米, 蛋白质含量应作为大米质量评价指标之一。易思富等^[6]研究发现葛仙米营养成分丰富, 富含蛋白质、氨基酸、人体必需的铁、钙、钾等多种微量元素和多糖类成分。杨清清等^[7]研究表明麦类、荞麦类杂粮中推荐性营养素含量高于限制性营养素, 营养价值较高, 并建议人们在选购杂粮产品时, 应尽量选择全谷物杂粮。高锦红^[8]用氧弹量热计测定了 11 种常见谷物的热值, 结果表明, 常见谷物的热值中苕子热值最大, 黑米的热值最小, 常见谷物的热值均在 1 620 kJ/g, 该试验测定原理简单、方法可靠、易操作。侯守芳等^[9]用氧弹量热计测定 3 种常见粗粮热值, 结果发现, 红米的热值最大, 其次为糯白玉米的热值, 黑豆的热值最小。王琪等^[10]通过对不同海参进行热重与差热分析, 发现不同海参的失重率曲线、DTG

曲线及 DTA 曲线均具有比较明显的差别, 由此可知它们的热稳定性具有较大差异。通过检索发现, 热重分析技术^[11-12]应用在食品燃烧稳定性评价方面文献较少, 因此, 对食品的燃烧热及热重分析的研究具有重要的理论意义和实践意义。笔者选择广西地区薏米、糙米、小黄米、黑米作为研究对象, 测定 4 种米燃烧热、燃烧稳定性、脂肪、灰分含量, 建立 4 种米的多指标综合评价体系, 并从食品营养方面用化学计量方法进行质量评价^[13-14], 为大规模开发食品资源以及食品分类研究提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试材。选取广西地区薏米(采样广西玉林, 2020 年 8 月生产)、糙米(采样广西来宾, 2020 年 8 月生产)、小黄米(采样广西玉林, 2020 年 9 月生产)、黑米(采样广西象州, 2020 年 9 月生产)4 种米作为分析样本。4 种米市购, 样品均用研钵研细并过 40 目药典筛。

1.1.2 仪器。HR-15BH 系列燃烧热测定实验装置、点火丝(镍铬丝)、压片机, 湖南长沙长兴高教仪器设备开发有限公司; FW135 型粉碎机, 天津市泰斯特仪器有限公司; FA2004 电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; NETZSCH STA 2500 热重分析仪、坩埚, 德国 NETZSCH 公司; SE206 脂肪测定仪, 济南阿尔瓦仪器有限公司; AUY120 万分之一电子分析天平, 日本岛津公司; GZX-GF101-3-S 干燥箱, 上海沪粤明科学仪器有限公司; SX-4-10P 马弗炉, 天津市泰斯特仪器有限公司。

基金项目 广西科技师范学院重点科研项目(GXKS2021ZD004); 广西科技师范学院高等教育本科教学改革工程项目(2021GKSYGA04); 广西科技师范学院高层次人才项目(GXKS2020GKY006)。

作者简介 周利兵(1978—), 男, 江苏宿迁人, 教授, 硕士, 从事食品品质评价、计量学等多学科交叉融合研究。

收稿日期 2022-05-23

1.1.3 试剂。苯甲酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);2006003 药用胶囊(广东生物有限公司);石油醚(沸程 30~60 ℃,广州化工股份有限公司);石油醚(沸程 60~90 ℃,广州化工股份有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 各项指标测定方法。燃烧热利用氧弹量热计进行测定^[15];参考艾文婷等^[16]、蓝峻峰等^[17]的方法测量试样的质量变化与燃烧温度关系的失重百分比、失重最快温度、剩余质量百分比、峰面积等热重参数;参考杨婷等^[18]的方法测定 4 种米的燃烧稳定性;脂肪含量测定参照 GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》^[19]的方法进行测定;灰分含量参照 GB 5009.4—2016《食品安全国家标准 食品中灰分的测定》的方法进行测定。

1.2.2 多指标综合评价方法。根据失重百分比、失重最快温度、剩余质量百分比、峰面积等热重参数应用熵值法,构建广西地区薏米、糙米、小黄米、黑米 4 种米燃烧稳定性;根据燃烧热、热重参数、脂肪含量、灰分含量应用灰色模式识别和灰色系统聚类分析,构建燃烧热、米的燃烧稳定性、脂肪含量、灰分含量的多指标综合评价的方法。

2 结果与分析

2.1 米燃烧热的测定 根据试验数据,绘制样品燃烧热测定曲线,重复 3 次试验。

薏米第一组试验样品,见图 1 雷诺温度 ΔT 曲线图。点火丝实际参加反应质量 0.009 5 g,样品质量为 0.427 1 g,空胶囊质量为 0.100 2 g,根据 $\Delta M_{\text{粗粒}} Q_V = W_{\text{卡}} \Delta T - Q_{\text{点火丝}} \Delta M_{\text{点火丝}} - Q_{\text{胶囊}} m_{\text{胶囊}}$ ^[20],计算得出燃烧热 $Q_{V\text{薏米}}$ 为 13 606.124 2 J/g。同理测出糙米、小黄米、黑米的燃烧热。

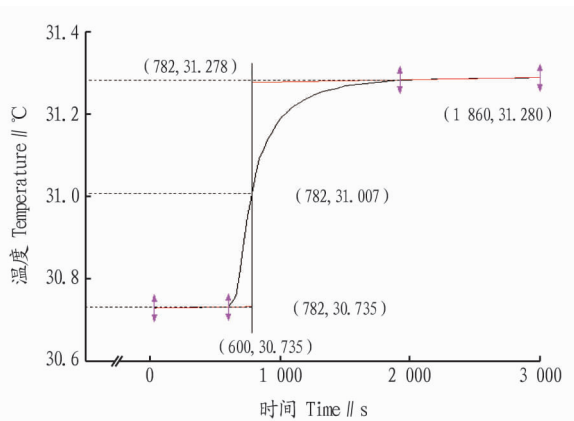


图 1 薏米雷诺温度 ΔT 曲线

Fig.1 ΔT curve of Reynolds temperature of Job's tears rice

由表 1 可知,薏米、糙米、小黄米、黑米 4 种米燃烧热从大到小依次为糙米>薏米>小黄米>黑米。4 种米测试样燃烧热在 8 727.645 8~16 308.112 3 J/g,变异系数为 1.27%~3.96%,其中糙米燃烧热 16 308.112 3 J/g,能量最高,黑米的燃烧热为 8 727.645 8 J/g,能量相对较小。米的能量价值在一定程度上也可从米的燃烧热上反映出来^[21]。将燃烧热作为衡量食品质量的一个重要物理数据,从能量方面评价食品营养品质,为食品分类研究提供科学依据。

表 1 4 种米燃烧热($n=3$)

Table 1 Combustion heat of 4 kinds of rice

样品 Sample	Q_V J/g	RSD
薏米 Job's tears rice	13 899.862 6	0.024 6
糙米 Brown rice	16 308.112 3	0.012 7
小黄米 Little proso millet	12 446.058 1	0.039 6
黑米 Black rice	8 727.645 8	0.034 6

2.2 热重分析

2.2.1 薏米热重分析。从图 2~3 可以看出,薏米在 42.2 ℃ 时开始分解,产生 11.18%的损失率;第二阶段的开始分解温度为 179.3 ℃,当损失率为 58.86%时分解温度达到 390.6 ℃;剩余样品质量为 17.64%。微商热重(DTG)2 个峰形的拐点分别为 94.5、319.3 ℃;热差分析(DTA)曲线峰值为 106.2 ℃ 时,温度为 63.8~189.6 ℃;DTA 曲线峰值为 293.7 ℃ 时,温度为 265.6~315.3 ℃(表 2)。

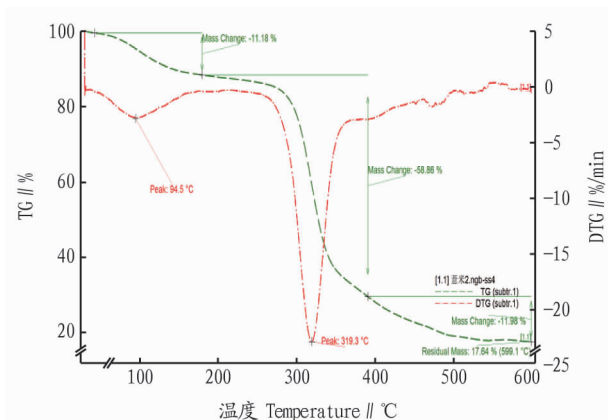


图 2 薏米的热重(TG)曲线和微商热重(DTG)曲线

Fig.2 Thermogravimetric (TG) curve, derivative thermogravimetric (DTG) curve of Job's tears rice

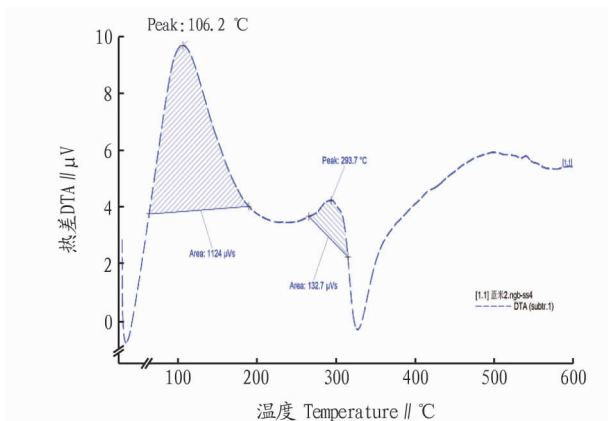


图 3 薏米的热差分析曲线

Fig.3 Differential thermal analysis curve of Job's tears rice

2.2.2 糙米热重分析。从图 4~5 可以看出,糙米在 45.4 ℃ 时开始分解,产生 13.25%的损失率;第二阶段的开始分解温度为 207.6 ℃,当损失率为 64.04%时分解温度达到 373.0 ℃;剩余样品质量为 12.40%。DTG 2 个峰形的拐点分别为 94.2、313.2 ℃;糙米的 DTA 曲线 2 个较宽的放热峰峰值分别为

108.7 和 281.2 °C, 温度分别为 76.7~192.1 和 212.8~317.0 °C (表 3)。

表 2 薏米的热重分析

Table 2 Thermogravimetric analysis of Job's tears rice

曲线 Curve	项目 Item	温度 Temperature / °C	失重百分比 Weight loss percentage / %	峰面积 Peak area / J/g	失重最快温度 Maximum temperature of weightlessness / °C
TG、DTG	峰 1	42.2~179.3	11.18	—	94.5
	峰 2	179.3~390.6	58.86	—	319.3
DTA	峰 1	63.8~189.6	—	1 124.0	106.2
	峰 2	265.6~315.3	—	132.7	293.7

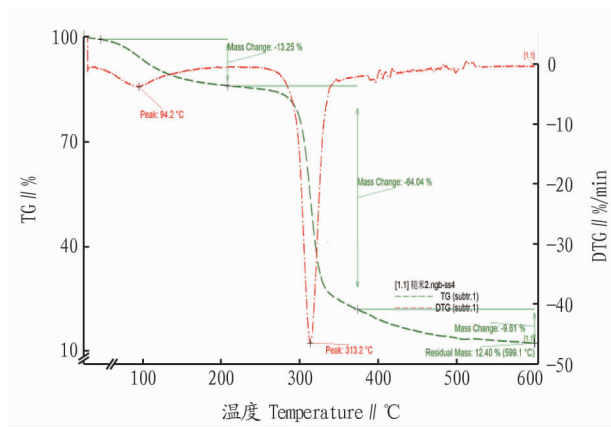


图 4 糙米的热重 (TG) 曲线和微商热重 (DTG) 曲线

Fig.4 Thermogravimetric (TG) curve, derivative thermogravimetric (DTG) curve of brown rice

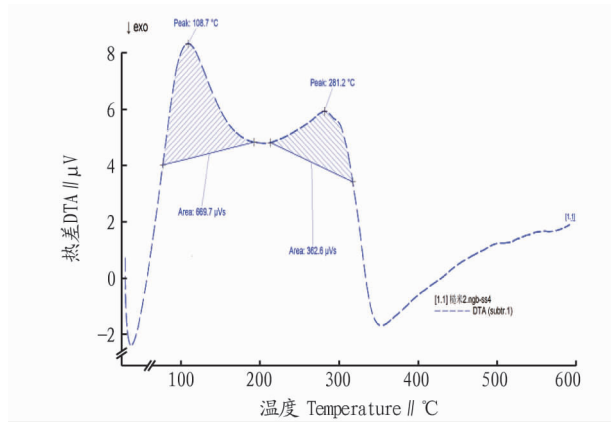


图 5 糙米的热差分析曲线

Fig.5 Differential thermal analysis curve of brown rice

表 3 糙米的热重分析

Table 3 Thermogravimetric analysis of brown rice

曲线 Curve	项目 Item	温度 Temperature / °C	失重百分比 Weight loss percentage / %	峰面积 Peak area / J/g	失重最快温度 Maximum temperature of weightlessness / °C
TG、DTG	峰 1	45.4~207.6	13.25	—	94.2
	峰 2	207.6~373.0	64.04	—	313.2
DTA	峰 1	76.7~192.1	—	669.7	108.7
	峰 2	212.8~317.0	—	362.6	281.2

2.2.3 小黄米热重分析。从图 6~7 可以看出, 小黄米在 49.09 °C 时开始分解, 产生 10.03% 的损失率; 第二阶段的开始分解温度为 175.9 °C, 当损失率为 57.63% 时分解温度达到 383.4 °C; 剩余样品质量为 22.43%。DTG 2 个峰形的拐点分别为 95.1、315.4 °C; DTA 曲线 2 个较宽的放热峰峰值分别为 108.6 和 262.0 °C, 温度分别为 74.3~178.8 和 241.0~289.9 °C (表 4)。

2.2.4 黑米热重分析。从图 8~9 可以看出, 黑米在 46.5 °C 时开始分解, 损失率为 11.05%; 温度达到 189.9 °C, 进入分解的第二阶段, 直至 406.7 °C, 损失率为 64.33%; 剩余样品质量为 15.91%。DTG 曲线 2 个峰形的拐点分别为 89.8、316.6 °C。DTA 曲线 2 个较宽的放热峰峰值分别为 104.3 和 295.9 °C, 温度分别为 71.7~165.1 和 228.0~312.8 °C (表 5)。

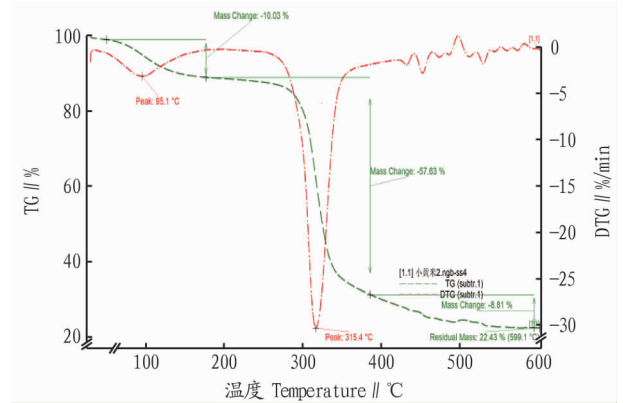


图 6 小黄米的热重 (TG) 曲线和微商热重 (DTG) 曲线

Fig.6 Thermogravimetric (TG) curve, derivative thermogravimetric (DTG) curve of little proso millet

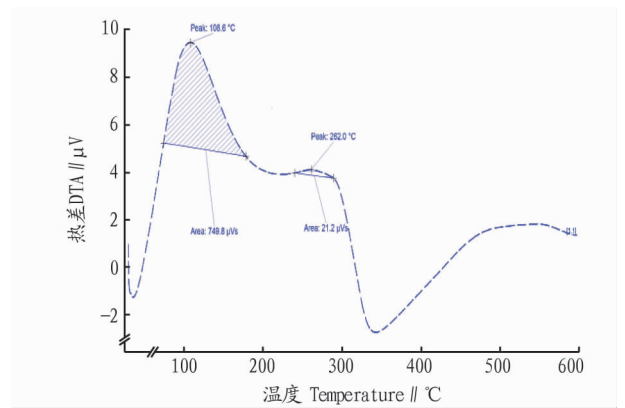


图 7 小黄米的热差分析曲线

Fig.7 Differential thermal analysis curve of little proso millet

表 4 小黄米的热重分析

Table 4 Thermogravimetric analysis of little proso millet

曲线 Curve	项目 Item	温度 Temperature / °C	失重百分比 Weight loss percentage / %	峰面积 Peak area / J/g	失重最快温度 Maximum temperature of weightlessness / °C
TG、DTG	峰 1	49.9~175.9	10.03	—	95.1
	峰 2	175.9~383.4	57.63	—	315.4
DTA	峰 1	74.3~178.8	—	749.8	108.6
	峰 2	241.0~289.9	—	21.2	262.0

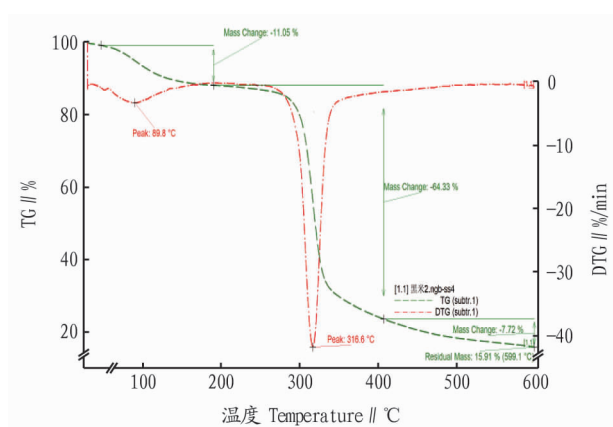


图 8 黑米的热重 (TG) 曲线和微商热重 (DTG) 曲线

Fig.8 Thermogravimetric (TG) curve, derivative thermogravimetric (DTG) curve of black rice

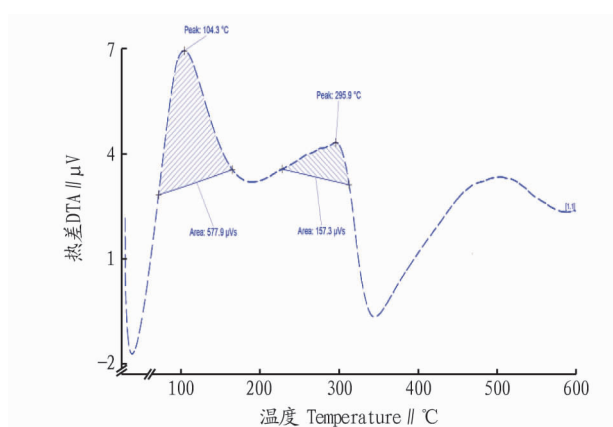


图 9 黑米的热差分析曲线

Fig.9 Differential thermal analysis curve of black rice

表 5 黑米的热重分析

Table 5 Thermogravimetric analysis of black rice

曲线 Curve	项目 Item	温度 Temperature / °C	失重百分比 Weight loss percentage / %	峰面积 Peak area / J/g	失重最快温度 Maximum temperature of weightlessness / °C
TG、DTG	峰 1	46.5~189.9	11.05	—	89.8
	峰 2	189.9~406.7	64.33	—	316.6
DTA	峰 1	71.7~165.1	—	577.9	104.3
	峰 2	228.0~312.8	—	157.3	295.9

根据 4 种米燃烧性参数数据构建燃烧热多指标评价体系^[22]。热重则是通过热重分析仪研究食品颗粒在不同升温速率中的燃烧特性指数,判断食品的燃烧稳定性^[23-25]。该研究根据熵的特性,通过计算熵值来判断一个事件的随机性及无序程度,用熵值来判断某个指标的离散程度,指标的离散程度越大,该指标对综合评价的影响(权重)越大,其熵值越小。运用熵值法,对 4 个样品进行赋权,从而计算综合得分 F 。采用加权求和公式计算样本的评价值,综合得分 F 越大,样本效果越好。最终比较所有的 F 值,即得出评价结论^[26]。经计算,薏米、糙米、小黄米、黑米 4 种米的 F 值分别为 0.655 6、0.544 4、0.326 6、0.331 0。从热重分析结果、米燃烧性方面分析,4 种食品燃烧稳定性排序为薏米>糙米>黑米>小黄米。

2.3 脂肪、灰分含量的测定 从 4 种米脂肪、灰分含量测定结果(表 6)可以看出,薏米、糙米、小黄米、黑米 4 种米脂肪含量从大到小依次为薏米>小黄米>黑米>糙米,灰分含量从大到小依次为薏米>黑米>糙米>小黄米,4 种食品测试样脂肪含量在 1%~3%,变异系数<3%,其中薏米脂肪含量为 2.7%,脂肪含量最高,糙米、小黄米、黑米脂肪含量为 1.4%左右。米的营养价值,在一定程度上也可从米的脂肪、灰分含量上反映出来。将脂肪、灰分含量作为衡量食品营养的一个重要物理数据,从脂肪、灰分含量方面评价食品营养品质。

表 6 4 种米脂肪、灰分含量($n=3$)

Table 6 Determination results of fat, ash contents of 4 kinds of rice

样品 Sample	脂肪含量 Fat content / %	灰分 Ash / %
薏米 Job's tears rice	2.712 6	2.256 5
糙米 Brown rice	1.131 5	1.332 6
小黄米 Little proso millet	1.530 0	0.848 9
黑米 Black rice	1.366 8	1.369 0

2.4 多指标分析综合评价方法

2.4.1 灰色模式识别构建多指标分析综合评价方法。灰色模式识别是灰色计量学中最常用的方法之一,是求各个方案与由最佳指标组成的理想方案的关联系数,由关联系数得到关联度,再按关联度的大小进行排序^[27]。根据文献^[28-29],构建广西地区薏米、糙米、小黄米、黑米 4 种米多指标燃烧热、燃烧性(米的燃烧稳定性)、脂肪含量、灰分含量的多指标分析综合评价方法,计算得到薏米、糙米、小黄米、黑米 4 种米的关联度分别为 0.892 2、0.833 8、0.755 5、0.732 7。由灰色模式识别构建的多指标分析综合评价结果可知,广西地区 4 种米多指标综合评价排序为薏米>糙米>小黄米>黑米。不同产地米营养质量优劣的综合评价结果,薏米质量最好,糙米食品营养次之,小黄米排名前三名。该研究对米的多指标测定与综合评价具有重要的理论意义和实践意义,可为米的质量研究提供科学依据。

2.4.2 灰色关联系数聚类分析构建多指标分析综合评价方法。灰色关联系数聚类分析是在样品诸多性质的基础上,按照样品性质的亲疏程度进行分类,所有的个案归类在不同的类中,使同一类中个体有较大的相似性,不同类中个体有较大的差异。构建广西地区薏米、糙米、小黄米、黑米 4 种米多指标燃烧热、燃烧性、脂肪含量、灰分含量多指标分析聚类分析图,根据文献^[30],计算出灰色关联系数矩阵,按顺序作图得灰色关联系数聚类分析树形图(图 10)。由图 10 可见,多指标分析聚类分析图分为三大类,薏米为一类,糙米为一类,小黄米、黑米为一类。薏米、糙米食品营养较高、质量较好。通过灰色系统聚类分析可以寻找不同产地米间的性质的相关程度及亲缘关系,可以更好地根据食品多指标评价体系及从食品营养方面研究米分类。

3 结论

该研究选择广西地区薏米、糙米、小黄米、黑米 4 种米作为研究对象,测定 4 种米燃烧热、燃烧稳定性、脂肪含量、灰

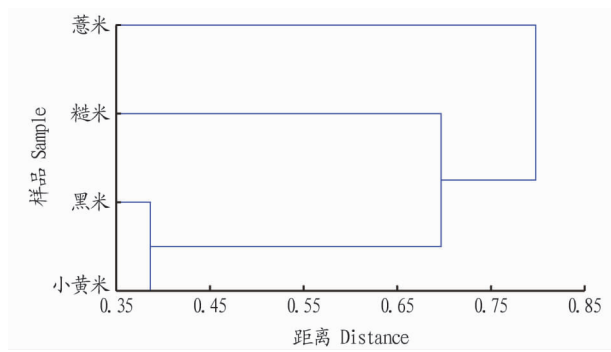


图10 灰色关联系数聚类分析树形图

Fig.10 Tree diagram of grey correlation coefficient cluster analysis

分含量,通过灰色模式识别和灰色系统聚类分析构建一个系统的多指标综合评价体系,并从食品营养方面利用化学计量方法进行质量评价与分类。结果表明,4种米燃烧热排序为糙米>薏米>小黄米>黑米,燃烧稳定性排序为薏米>糙米>黑米>小黄米,脂肪含量排序为薏米>小黄米>黑米>糙米,灰分含量排序为薏米>黑米>糙米>小黄米,多指标化学计量分析排序为薏米>糙米>小黄米>黑米。该研究建立的多指标综合评价体系为食品品质评价提供一种新思路,也为大规模开发粮食资源以及粮食分类研究提供科学依。

参考文献

[1] 王丹.浅谈食品检验检测中存在的问题及应对措施[J].现代食品,2020(16):69-71.

[2] 雷元华,张松山,张守勇,等.河北省牛肉消费特征及消费者行为调查报告[J].河北农业科学,2020,24(1):80-84.

[3] 宋宇.元明清时期油脂研究[D].郑州:郑州大学,2018.

[4] 张雷.早期能量代谢调节在糖尿病心脏病中的作用及机制研究[D].济南:山东大学,2017.

[5] 王清浩,王云,张雪,等.米炒法中辅料大米的质量标准研究[J].中国中药杂志,2019,44(9):1814-1821.

[6] 易思富,田云.葛仙米化学成分及生理活性研究进展[J].食品研究与开发,2020,41(9):189-194.

[7] 杨清清,熊碧,闻胜,等.营养素度量法评价湖北省常见杂粮的营养价值[J].公共卫生与预防医学,2020,31(3):80-83.

[8] 高锦红.常见谷物的热值测定分析[J].黑龙江畜牧兽医,2016(21):275-277.

[9] 侯守芳,周利兵.3种粗粮热值测定及质量评价[J].广州化工,2021,49(21):91-93.

[10] 王琪,李建涛,于雪妮,等.差热/热重分析法鉴别不同的海参[J].中国海洋药物,2018,37(6):54-58.

[11] CHANERIKA R,SHOZI M L,FRIEDRICH H B.Synthesis and characterization of Ag/Al₂O₃ catalysts for the hydrogenation of 1-octyne and the preferential hydrogenation of 1-octyne vs 1-octene[J].ACS Omega,2022,7(5):4026-4040.

[12] ZHANG J H,YANG H,ZHANG G Y,et al.Research on the influence of combustion methods on NO_x emissions from Co-combustion of various tannery wastes[J].ACS Omega,2022,7(5):4110-4120.

[13] 汪静,章斌,邢常瑞,等.淮安大米质量分析的研究[J].中国粮油学报,2019,34(4):1-6.

[14] 黄泽颖,卢曼,黄贝珣.香肠整体营养价值评价与包装正面标签应用研究进展[J].肉类研究,2021,35(1):105-111.

[15] 卢翠文,史金萍,曾凡芝,等.三种茶叶的热值测定及质量评价[J].内蒙古石油化工,2020,46(10):71-73.

[16] 艾文婷,张敏,黄汝国,等.热分析技术在食品热物性研究中的应用[J].食品工业科技,2016,37(19):377-380,386.

[17] 蓝峻峰,张艺轩,杨婷,等.牛黄上清片、清火片、清凉喉片燃烧分析[J].山东化工,2021,50(11):86-89.

[18] 杨婷,刘孜宇,周利兵.金菊五花茶/小柴胡/复方板蓝根颗粒的热重及热值分析[J].云南化工,2021,48(7):44-47.

[19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 食品中脂肪的测定:GB 5009.6—2016[S].北京:中国标准出版社,2017.

[20] 周利兵,杨婷,刘孜宇.4种清热解暑药热重及热值分析[J].山东化工,2021,50(10):93-96.

[21] 高锦红,李俊燕,王秋亚,等.陕西省4个湿地芦苇生长旺盛期不同器官热值和灰分含量的比较[J].植物资源与环境学报,2021,30(5):72-74.

[22] ZHOU L B,JIANG C Y,LIN Q X.Entropy analysis and grey cluster analysis of multiple indexes of 5 kinds of genuine medicinal materials[J].Sci Rep,2022,12(1):1-15.

[23] MIAO R,XIANG X H,WU Q,et al.Evaluation method of medical service system based on DEMATEL and the information entropy:A case study of hypertension diagnosis and treatment in China[J].PLoS One,2020,15(12):1-15.

[24] HIGH R,EYRES G T,BREMER P,et al.Characterization of blue cheese volatiles using fingerprinting,self-organizing maps,and entropy-based feature selection[J].Food Chem,2021,347:1-10.

[25] CHEN L,HE W D,LIU J.Safe fabrication,thermal decomposition kinetics,and mechanism of nanoenergetic composite NBC/CL-20[J].ACS Omega,2020,5(48):31407-31416.

[26] 周利兵,史金萍.5种茶叶的多项指标分析研究[J].食品安全质量检测学报,2021,12(16):6489-6497.

[27] ALDAYA M M,RODRIGUEZ C I,FERNANDEZ-POULUSSEN A,et al. Grey water footprint as an indicator for diffuse nitrogen pollution:The case of Navarra,Spain[J].Sci Total Environ,2020,698:1-13.

[28] ZHOU L B,JIANG C Y,SHI J P,et al.Gray pattern recognition and grey system cluster analysis of multi-indexes of five kinds of tea[J].Fresenius environmental bulletin,2022,31(3):2510-2521.

[29] YANG L,JIANG H,WANG S,et al.Discovering the major antitussive,expectorant,and anti-inflammatory bioactive constituents in *Tussilago farfara* L.based on the spectrum-effect relationship combined with chemometrics[J].Molecules,2020,25(3):1-18.

[30] ZHOU L B.Research on the relationship between amino acids and biological activities in velvet antler using factor analysis and cluster analysis[J].Fresenius environmental bulletin,2017,26(5):3222-3230.